

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**

PARIS

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

21

Nº 79 03739

- (54) Utilisation de polymères réticulés pour éléver la viscosité de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). B 01 J 1/24; A 61 K 7/00, 9/00//C 08 F 8/28, C 08 F 220/56.

(22) Date de dépôt 14 février 1979, à 15 h 7 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 14 février 1978, n. P 28 06 098.2 au nom de la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 36 du 7-9-1979.

(71) Déposant : Société dite : HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT. Société par actions, résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Casanova et Akerman.

La présente invention concerne l'utilisation de polymères réticulés pour accroître la viscosité de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques.

On augmente souvent la viscosité de systèmes polynaires contenant de l'eau ou des solvants tels que des solutions, émulsions ou suspensions, pour des raisons technologiques ou économiques ou pour des raisons de stabilité. C'est ainsi que l'on peut considérablement améliorer la stabilité de la phase interne ou externe d'émulsions, de suspensions ou de gels, en augmentant leur viscosité suivant la durée et la température de stockage. De plus, grâce à une augmentation de la viscosité, par exemple de préparations pour les soins de la peau ou d'onguents pharmaceutiques, on peut mieux répartir ces produits sur les surfaces de la peau à traiter. Dans le cas de préparations techniques, par exemple d'agents de décollage pour papiers peints ou de décapants, une viscosité élevée donne une meilleure adhérence de ces produits sur le fond à traiter, ce qui entraîne une répartition plus uniforme et une meilleure efficacité. En plus des avantages technologiques mentionnés, une viscosité élevée procure d'autres avantages en ce qui concerne la préparation, le déversement et le transvasement, l'emballage, le stockage et le transport de toutes sortes de matières.

D'une manière générale on peut dire qu'il importe, pour l'utilisation de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques de modifier leur comportement rhéologique lors de leur préparation.

Pour modifier les propriétés rhéologiques de systèmes polynaires, tels que des émulsions, suspensions ou solutions, la littérature spécialisée propose un grand nombre d'épaississants. On en citera, à titre d'exemples, les éthers cellulosiques, la gélatine, l'alginat de sodium, pour augmenter la viscosité de systèmes contenant de l'eau, ainsi que des mono- ou diesters d'acides gras et de polyéthylène-glycol, la silice amorphe très dispersée, des polymères et des substances semblables, que l'on peut utiliser seuls ou en mélanges.

Ces agents appelés épaississants ont toutefois divers inconvénients. C'est ainsi que les préparations faites avec des éthers cellulosiques, sont sensibles aux bactéries

et quand on utilise ces produits, ils forment des gels "filants", les esters d'acides gras et de polyéthylène-glycol causent des troubles dus à l'hydrolyse par l'eau, alors que des épaississants inorganiques, comme la silice amorphe très dispersée peut entraîner la formation de dépôts dans les formules finales. Des épaississants d'origine naturelle tels que l'agar-agar ou la gomme adragante ont l'inconvénient d'avoir une composition qui varie suivant leur provenance.

On sait aussi que des préparations ou gels aqueux très visqueux peuvent s'obtenir en solution aqueuse par copolymérisation de l'acrylamide avec des composés poly-insaturés. Les produits formés peuvent encore gonfler dans l'eau, mais ils ne sont plus solubles. Par exemple, dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3.210.310 et dans le brevet français N° 1.411.944 sont décrits des produits pour consolider les sols qui s'obtiennent par polymérisation des solutions aqueuses des monomères dans la formation du sol à consolider. Par séchage et broyage des gels aqueux ainsi obtenus on peut arriver à des produits pulvérulents, mais qui n'ont plus qu'un très faible pouvoir de gonflement dans l'eau, et par conséquent un très faible pouvoir épaississant.

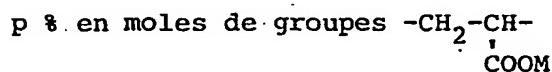
On sait de plus que l'on peut obtenir à l'état solide des copolymères insolubles mais gonflables dans l'eau par polymérisation avec précipitation dans des solvants organiques, en partant :

- a) de composés ayant au moins deux groupes oléfiniques polymérisables tels que le diacrylate d'éthanediol ou le divinylbenzène,
- b) de composés polymérisables hydrosolubles tels que l'acide acrylique ou l'acrylamide, et éventuellement,
- c) de monomères insolubles dans l'eau comme le méthacrylate de méthyle ou le styrène. Dans ce procédé, on obtient cependant des polymères non homogènes dont les particules ont un pouvoir de gonflement variable. Par le brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 1.042.233, on connaît des copolymères réticulés comprenant à l'état copolymérisé au moins 25 % en poids d'un acide carboxylique aliphatique inférieur insaturé en position α , β , ou d'un anhydride d'un acide

polycarboxylique aliphatique inférieur insaturé, 0 à 75 % en poids d'un monomère mono-oléfinique en différant et 0,1 à 30 %, par rapport au poids de l'acide carboxylique ou de l'anhydride d'acide carboxylique, d'un éther polyvinyle, polyallylique ou 5 polycrotylique d'un polyol ayant au moins 4 atomes de carbone et au moins 3 groupes OH par molécule. Mais ce procédé a le grave inconvénient de ne conduire qu'à des polymères à groupes carboxyles libres, et de plus ces produits n'ont qu'une capacité limitée de fixer l'eau, c'est-à-dire une assez faible aptitude 10 à gonfler dans l'eau. Pour obtenir des matières à fort pouvoir gonflant, il faut faire macérer avec des alcalis les polymères obtenus par ce procédé, polymères qui ont souvent une consistance caoutchouteuse. Ce procédé donne alors une matière gélatineuse à laquelle on peut conférer la viscosité désirée en lui 15 ajoutant encore de l'eau, mais il est très compliqué et limite considérablement l'utilisation de ces épaississants connus. L'utilisation des épaississants connus comporte une autre difficulté, à savoir que ces épaississants, pour exercer leur action maximale, ne doivent 20 être convertis en leurs sels que partiellement à un degré bien déterminé, et on se heurte alors au fait qu'au cours de la macération, l'alcali qui est en défaut par rapport aux groupes carboxyles, doit diffuser progressivement dans le polymère réticulé qui a commencé à gonfler, ce qui non seulement 25 demande beaucoup de temps, mais conduit en outre à un degré de neutralisation irrégulier des particules polymères, décroissant de l'extérieur vers l'intérieur de celles-ci. Il en résulte que l'aptitude au gonflement n'est pas optimale et que les produits épaissis avec ces agents ont une structure grenue irrégulière. 30 L'effet épaississant des produits connus est également irrégulier et relativement faible en raison des difficultés technologiques auxquelles on se heurte. En plus des inconvénients technologiques des copolymères réticulés préparés selon ce procédé du brevet de la République Fédérale d'Allemagne N° 1.042.233, le 35 procédé lui-même comporte aussi des inconvénients et difficultés technologique, qui entraînent certains dangers notamment pour son application industrielle et qui peuvent être la cause de phénomènes gênants. Ces inconvénients sont entre autres dus au

fait que l'on ne peut exécuter ce procédé connu que dans des hydrocarbures à point d'ébullition relativement faible en raison de l'utilisation d'acide acrylique monomère dans la copolymérisation, hydrocarbures qui ont, comme on le sait un point 5 d'inflammation très bas et auxquels on préfère donc d'autres solvants dans l'industrie. De plus, la copolymérisation donne souvent des polymères à grains très fins et presque boueux qui ne sont pas toujours faciles à filtrer et bouchent souvent les pores des filtres, ce qui gêne la production.

10 Or, la présente Demanderesse a trouvé que l'on pouvait utiliser, pour éléver la viscosité des produits considérés, des polymères réticulés dont les chaînes ont la composition suivante :



20 0 à 45 % en mole de groupes $-\overset{\text{H}}{\text{CR}^2}-\overset{\text{X}}{\text{CR}^3}-$ et

0,1 à 20 % en moles d'un agent réticulant, R¹ étant en moyenne statistique pour 0 à 100 % l'hydrogène et 25 pour 100 à 0 %, dans les deux cas, par rapport à la proportion ($k - p$) moles %, des groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$,

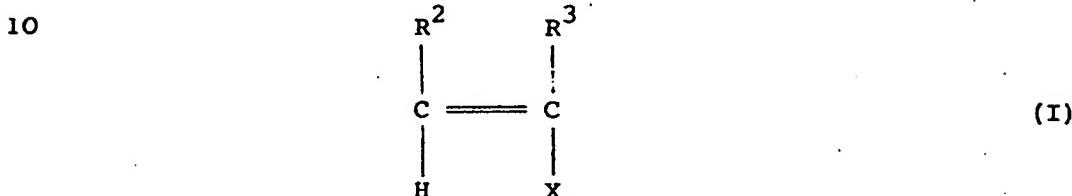
30 R² et R³ représentant chacun un atome d'hydrogène ou bien l'un d'eux un groupe méthyle et l'autre un atome d'hydrogène, et

35 X un groupe cyano ou alcoxycarbonyle avec au total de 1 à 8 atomes de carbone et dont le radical alcoxy peut être porteur du groupe $-\text{OH}$, un groupe alcanoxyloxy en C₂₋₆ ou alcanoyleamino en C₂₋₈, qui peuvent être cycliques s'ils ont au moins 4 atomes de carbone et dans ce cas forment un cycle de pyrrolidone ou de caprolactame, ou un groupe phényle, carboxyle ou trialcoxysilyle à radicaux alcoxy en C_{1-C₂},

M est un cation de métal alcalin,
k un nombre de 99,9 à 50, et
p un nombre de 5 à k,
polymères que l'on peut préparer en copolymérisant par rapport
5 à la quantité molaire totale de tous les monomères,

k moles % d'acrylamide avec

0 à 45 moles % d'un composé de formule I :



et 0,1 à 20 moles % d'un agent réticulant, en présence d'un inducteur radicalaire et dans un alkanol miscible à l'eau, puis en mélangeant la dispersion de polymère formée, avec une forte action de cisaillement, avec p moles % d'un hydroxyde de métal alcalin MOH et en chauffant le mélange entre 30 et 150°C jusqu'à saponification de p % moles de groupes amides en groupes -COOM, et en isolant le copolymère formé ou bien, après élimination de l'ammoniac, en le méthylolant dans un alkanol inférieur avec jusqu'à (k - p) moles % de paraformaldéhyde à des températures comprises entre 10°C et le point d'ébullition de l'alkanol utilisé.

On citera, à titre d'exemples de composés de formule I utilisables pour la copolymérisation : l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, le nitrile de l'acide crotonique, les acrylates de méthyle, d'éthyle, de β -hydroxyéthyle, de propyle, de β -hydroxypropyle, d'isopropyle, de (n)-butyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de tertio-butyle, de pentyle, d'hexyle et de 2-éthyl-hexyle, les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de β -hydroxyéthyle, de propyle, de β -hydroxypropyle, d'isopropyle, de (n)-butyle, d'isobutyle, de butyle secondaire, de tertio-butyle, de pentyle, d'hexyle et de 2-éthyl-hexyle, les crotonates de méthyle, d'éthyle,

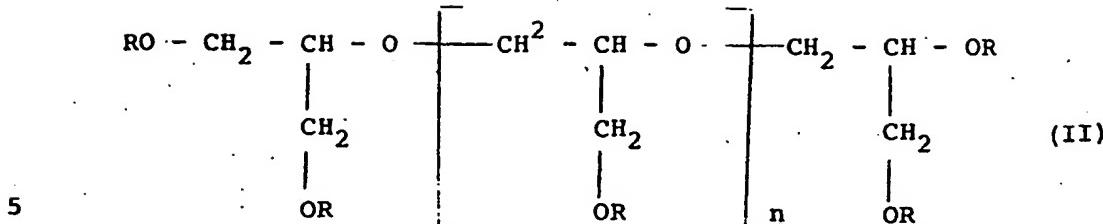
- de propyle, d'isopropyle, de (n)-butyle et de 2-éthyl-hexyle ; l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le butyrate de vinyle, le caproate de vinyle et l'acétate, le propionate et le butyrate de 3-allyle (Δ 1,2) ;
- 5 le N-vinyl-acétamide, le N-vinyl-propionamide et le N-vinyl-butyramide ;
- la N-vinyl-pyrrolidone, la N-vinyl-pipéridone et le N-vinyl-caprolactame ;
- le styrène, le triméthoxysilyl-éthylène et le triéthoxysilyl-éthy-
10 lène, et le 1-triméthoxysilyl- ou 3-triméthoxysilyl-,
1-triéthoxysilyl- ou 3-triéthoxysilyl-propylène (Δ 1,2).

Si l'on utilise dans la copolymérisation des composés de formule I, on préfère ceux dans lesquels R² est un atome d'hydrogène, R³ un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et X un groupe cyano, un groupe alcoxycarbonyle en C₁₋₈ dont le radical alcoxy peut avoir un groupe -OH, ou un groupe acétoxy, N-pyrrolidonyle, phényle ou triéthoxysilyle.

Mais eu égard aux propriétés technologiques des produits élevant la viscosité et au prix élevé de ces produits, il est préférable de n'utiliser qu'au plus 20 % de composés de formule I et même de ne pas en utiliser.

Un autre groupe préféré de copolymères réticulés est caractérisé par la valeur de p comprise entre 30 et 70, c'est-à-dire que les polymères, par rapport au nombre de moles total des monomères copolymérisés, comportent de 30 à 70 % en moles de groupes -COOM, car ces copolymères se distinguent par un effet épaisseur optimal tout en étant très peu sensibles aux électrolytes.

Comme agents de réticulation on utilise des composés à polyinsaturation oléfinique tels que le divinylbenzène, le tétraallyl-oxéthane, l'éther diallylique, des éthers allyliques de polyols, par exemple les éthers di- et tri-allyliques du glycérol ou encore des éthers allyliques d'alcools de la série des sucres tels que l'érythritol, le pentaérythritol, l'arabitol, le mannitol, le sorbitol ou le glucose. Convient particulièrement bien les éthers polyallyl-polyglycéryliques de formule II :



dans laquelle :

n est un nombre de 0 à 30, de préférence de 1 à 10, et
 R représente l'hydrogène pour 70 à 5 % et pour 95 à 30 % des groupes $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Ces éthers polyallyl polyglycéryliques s'obtiennent de manière connue par réaction de polyglycérols eux-mêmes formés par polycondensation du glycide par exemple, avec le chlorure d'allyle ou le chlorure de méthallyle.

La copolymérisation de l'acrylamide avec le composé de formule I et l'agent réticulant est effectuée dans un alcool hydrosoluble en C_{1-4} comme le méthanol, l'éthanol, le propanol ou l'isopropanol, mais de préférence dans le tertio-butanol, comme solvant.

La teneur en eau des alcanols inférieurs utilisés comme solvants ne doit pas dépasser 10 % en poids, sinon il se formerait des agglomérats dans la polymérisation. De préférence on opère avec une teneur en eau de 0 à 5 %.

La quantité du solvant à utiliser dépend jusqu'à un certain degré de la nature des comonomères mis en jeu. En règle générale, on utilise de 200 à 1000 g de solvant pour 100 g de la totalité des monomères.

On réalise la polymérisation dans une atmosphère de gaz protecteur, de préférence d'azote, comme cela est l'habitude. La température de polymérisation se situe entre 20 et 120°C, de préférence entre 40 et 80°C.

Pour déclencher la polymérisation on peut avoir recours aux agents habituels tels que des peroxydes organiques, par exemple le peroxyde de benzoyle, l'hydroperoxyde

de tertio-butyle, le peroxyde de méthyléthyl cétone et l'hydroperoxyde de cumène, des composés azoïques comme l'azo-bis-isobutyro-nitrile convenant également, et sont particulièrement intéressants des systèmes d'oxydo-réduction comprenant comme 5 composants réducteurs des acides sulfiniques aliphatiques ou aromatiques tels que l'acide benzène-sulfinique et l'acide toluène-sulfinique ou des dérivés de ces acides, par exemple des produits d'addition de Mannich, d'acides sulfiniques, d'aldéhydes et de composés aminés, tels que décrits dans le brevet de 10 la R.F.A. N° 1.301.566. En général, on utilise, pour 100 g des monomères totaux, de 0,05 à 2 g de l'inducteur de polymérisation.

La copolymérisation effectuée de la manière décrite donne des pâtes de polymères faciles à agiter et que l'on peut utiliser telles quelles pour la réaction suivante avec 15 les hydroxydes de métaux alcalins, mais il va de soi que l'on peut d'abord isoler les copolymères formés, par exemple par essorage et lavage avec le solvant choisi.

On commence par soumettre la pâte de polymère qui a en général un état légèrement grenu, à de fortes actions 20 de cisaillement dans un appareil approprié, par exemple par brassage avec un agitateur puissant du type Ultra-Turrax ou par broyage dans un broyeur PUC, jusqu'à ce que la suspension coule tout à fait régulièrement, puis on ajoute la quantité d'hydroxyde alcalin voulue tout en continuant de mélanger énergiquement. Il peut être ici nécessaire, suivant l'appareil de 25 mélange ou le broyeur utilisé, d'ajouter une quantité supplémentaire du solvant, par exemple de 0 à 200 ml pour 100 g de copolymère. Puis on chauffe entre 30 et 150°C le mélange de la dispersion de polymère et de l'hydroxyde de métal alcalin, tout 30 en agitant, jusqu'à ce que l'on atteigne le degré de saponification désiré. Pour préparer un copolymère ayant p % en moles de groupes COOM on utilise pour la saponification également p % en moles de l'hydroxyde alcalin. La température de saponification préférée se situe entre 50 et 100°C, mais préféablement on 35 effectue la saponification à la température d'ébullition du mélange réactionnel, avec un condenseur à reflux. On ajoute l'hydroxyde de métal alcalin à la dispersion de copolymère

avantageusement sous une forme finement broyée, et comme hydroxydes de métaux alcalins on préfère l'hydroxyde de sodium et l'hydroxyde de potassium. Dans ces conditions réactionnelles la saponification demande environ 1 à 6 heures.

5 Avec des quantités différentes d'hydroxyde alcalin on peut obtenir des polymères à différents degrés de saponification, c'est-à-dire à différentes teneurs en groupes carboxylates. Pour atteindre une haute aptitude au gonflement dans l'eau et un effet épaisissant optimal, on utilise avantageusement des polymères dont le degré de saponification est compris entre 90 et 20 %, de préférence entre 30 et 60 %.

En principe, on peut également exécuter le procédé de l'invention sans faire agir des forces de cisaillement sur la dispersion de copolymère avant et durant l'addition 15 de l'alcali. L'action de forces de cisaillement est toutefois préférable car alors les produits obtenus non seulement donnent des épaissements beaucoup plus homogènes, mais aussi ils sont environ dix fois plus efficaces que ceux obtenus sans l'action de forces de cisaillement.

20 Cet effet résultant de l'action de forces de cisaillement puissantes dans la fabrication des copolymères est surprenant car on sait que de fortes actions de cisaillement sur des polyacrylamides entraînent une brusque diminution du poids moléculaire moyen et, par conséquent, une forte diminution de la 25 viscosité (cf. par exemple A.B. Bestul, Journal of Chemical Physics, Volume 24, pages 1196 à 1201 ; Journal of Applied Physics, Volume 25, pages 1069 à 1074). La valeur particulière de ce mode opératoire préféré, réside donc dans le fait que l'opération sous l'action de grandes forces de cisaillement 30 donne des produits ayant de bien meilleures propriétés.

Si l'on veut obtenir des copolymères réticulés dans lesquels R¹ est l'hydrogène pour 100 %, on isole le copolymère à la fin de la réaction de saponification, soit en éliminant le solvant par évaporation soit en essorant la 35 dispersion et en lavant le polymère avec le solvant ou avec un alcool inférieur à point d'ébullition plus bas, puis on le séche à une température de 40 à 80°C, de préférence sous vide. On obtient ainsi un copolymère très pulvérulent ayant la composition indiquée plus haut.

Pour préparer des copolymères réticulés dans lesquels R¹ est jusqu'à un certain pourcentage, en moyenne statistique, le groupe méthylol, c'est-à-dire des copolymères dont les groupes amides sont méthylolés partiellement ou complètement, on fait réagir les copolymères obtenus après la saponification, dans un alcanol hydrosoluble en C₁₋₄, avec une quantité de paraformaldéhyde correspondant au degré de méthylolation désiré. Pour cela on peut utiliser les copolymères isolés après la saponification, préparés selon l'invention, que l'on met en suspension dans 3 à 10 fois leur poids de l'alcanol, on ajoute la quantité calculée de paraformaldéhyde et on méthylole à une température comprise entre 10°C et le point d'ébullition de l'alcanol.

S'il s'agit de préparer des copolymères dans lesquels R¹ est le groupe -CH₂OH à 100 %, c'est-à-dire des copolymères dans lesquels tous les groupes carboxamides disponibles doivent être méthylolés, on peut également utiliser un excès de paraformaldéhyde allant jusqu'à 20 %.

La durée de réaction dépend de la température et pour avoir des temps de réaction économiques, on effectuera avantageusement la méthylolation à une température comprise entre 40°C et le point d'ébullition du solvant, en particulier entre 50 et 60°C.

Pour préparer des copolymères méthylolés il n'est pas du tout nécessaire cependant d'isoler les copolymères après la saponification, et on peut plutôt traiter directement la dispersion résultant de la saponification, en ayant soin d'éliminer d'abord l'ammoniac formé par la saponification, ce que l'on peut faire de la manière la plus simple en chassant par distillation une partie de l'alcanol. On peut éviter un trop fort épaississement de la dispersion en ajoutant du solvant frais, et on peut également compléter l'évacuation de l'ammoniac par une seconde addition ou par plusieurs additions de solvant frais qui est ensuite enlevé par distillation.

Une autre variante avantageuse de la méthylolation consiste à laisser réagir le mélange pendant une nuit à la température ambiante après addition du paraformaldéhyde.

Les polymères préparés de la manière décrite ont une capacité de gonflement extrêmement grande dans des systèmes contenant de l'eau et/ou des solvants, et ils conviennent donc très bien pour éléver la viscosité de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques sous forme de systèmes polynaires tels que des émulsions, suspensions ou solutions contenant par exemple de l'eau, de la glycérine, de l'alcool, du propylène-glycol, des polyglycols ou des surfactifs non ionogènes. Des associations avec d'autres épaisseurs tels que des éthers cellulaires, des silices amorphes très dispersées ou d'autres polymères sont également possible.

Vis-à-vis des polymères connus qui sont à l'état d'acides libres, les polymères décrits ci-dessus ont l'avantage que leur préparation est réduite considérablement du fait que l'on ajuste immédiatement la viscosité à la valeur finale. De plus, une neutralisation ultérieure n'est plus nécessaire et il n'est donc pas à craindre qu'il reste des groupes acides libres non encore neutralisés.

Dans les tableaux 1 et 2 qui suivent, les proportions dans les polymères des groupes $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ avec $\text{R}^1 = \text{H}$ et $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ sont rapportées à la molécule totale du polymère. On détermine à partir de ces indications (colonnes " $\text{R}^1 = \text{H}$ " et " $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH}$ ") les proportions statistiques A_H des radicaux $\text{R}^1 = \text{H}$ et A_F des radicaux $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{OH}$, par rapport à la proportion ($k - p$) moles %, d'après les relations suivantes :

$$A_H = \frac{(\text{Indication de la colonne } "R^1 = H") . 100}{(\text{Indication de la colonne } "R^1 = H") + (\text{Indication de la colonne } "R^1 = -CH_2OH")}$$

$$A_F = \frac{(\text{Indication de la colonne } "R^1 = -CH_2OH") . 100}{(\text{Indication de la colonne } "R^1 = H") + (\text{Indication de la colonne } "R^1 = -CH_2OH")}$$

Les agents réticulants utilisés sont indiqués dans les tableaux 1 et 2 par les abréviations suivantes :

- A = Ether allyl-polyglycidique,
- B = Ether méthallyl-polyglycidique,
- 5 C = Ether méthallylique de polyglucose,
- D = Tétra-allyloxéthane,
- E = Tris-acryloylperhydro-s-triazine,
- F = Diméthacrylate de butane-diol.

10 Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple 1

On met dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur, d'un condenseur à reflux, d'un thermomètre, d'un tube d'introduction de gaz et d'une ampoule à brome, placé sur un bain-marie à chauffage électrique, 440 ml de tertio-butanol et 16 ml d'eau déminéralisée, on y dissout, en agitant, 71 g d'acrylamide, puis on ajoute 0,7 g d'un éther polyallylique qui a été préparé par réaction du chlorure d'allyle avec un polyglycérol de poids moléculaire 1270 ayant un indice d'hydroxyle de 680, en milieu alcalin aqueux.

On agite la solution des monomères avec un léger courant d'azote et on porte la température à 50°C au moyen du bain d'eau électrique. Par l'ampoule à brome on ajoute goutte à goutte à cette température, en 15 minutes, une solution de 1,0 g d'azo-bis-isobutyronitrile dans 70 ml de tertio-butanol. La réaction de polymérisation démarre environ 5 minutes après la fin de l'addition du catalyseur, réaction pendant laquelle le polymère précipite sous la forme d'une masse blanche pâteuse et la température s'élève à 79°C en 30 minutes. La polymérisation terminée, c'est-à-dire lorsque la température baisse, on continue de chauffer tout en agitant, pendant 2 heures à la température du bain de 90°C.

Après refroidissement du mélange à 30-40°C on équipe le ballon d'un dispositif d'homogénéisation ou bien on fait circuler la dispersion de polymère par pompage dans un dispositif d'homogénéisation.

Sous l'action de grandes forces de cisaillement
on ajoute 20 g de NaOH en poudre et 100 à 200 ml de tertio-
butanol, ce qui donne une dispersion blanche homogène, facile à
agiter, que l'on chauffe au reflux pendant 4 heures pour en
5 éliminer l'ammoniac.

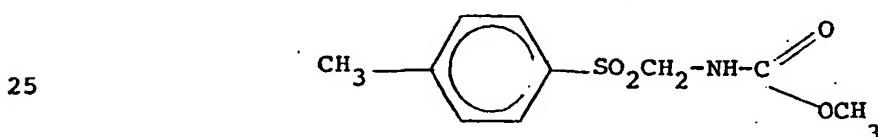
Pour isoler le copolymère on essore ensuite la
dispersion et on sèche le polymère sous vide, ou bien on
chasse le tertio-butanol par distillation sous vide tout en
agitant.

10 Dans les deux cas on obtient le polymère avec
 $p \approx 50$ moles % et $k \approx 50$ moles % sous la forme d'une poudre
blanche peu cohérente. Le rendement est de 91 g (100 % de la
théorie).

15 Ces polymères ont une très grande capacité de
gonflement dans l'eau et ils sont donc appropriés comme épaisseurs.
sants.

Une préparation aqueuse à 0,2 % d'un polymère
ainsi obtenu a une viscosité à 25°C de 3200 cp.

Si l'on utilise comme système catalytique
20 dans un mélange de polymérisation analogue :
0,7 g de chlorhydrate de dibutylamine,
0,1 g du composé de formule :



et 0,2 g de $(\text{NH}_4)_7\text{S}_2\text{O}_8$

on obtient le polymère avec un aussi bon rendement, dont une
30 solution aqueuse à 0,2 % a une viscosité de 3300 cp à 25°C.

En procédant comme dans l'exemple 1, on peut
préparer les copolymères dont la composition figure au tableau 1
ci-après.

2416723

TABLEAU 1

N°	-CH ₂ -CH-		-CH ₂ -CH-		R ² R ³		Agent de réticulation % en moles	Rendement (%)	Viscosité (cp)	V. Bille	Teneur de la solution mesurée	
	R ¹ = H	CONHR ¹	COOH	C - C -	H X	R ²	R ³	X				
	% en moles	% en moles										
1	86,95	-	6,05	-	-	-	-	-	F 7	100	27	3 0,2
2	78,30	-	11,7	-	-	-	-	-	E 10	100	16	3 0,1
3	40,85	-	54,15	-	-	-	-	-	C 5	100	64	3 0,1
4	7,50	-	89,99	-	-	-	-	-	C 2,5	100	240	3 0,2
5	-	-	98	-	-	-	-	-	C 2	100	580	3 0,2
6	32,77	-	54,15	H	H	-CO ₂ CH ₃	8,07	D 5	100	70	3 0,1	
7	24,00	-	53,01	H	H	-CO ₂ CH ₃	15,99	E 7	100	66	3 0,1	
8	33,64	-	55,58	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	8,28	D 2,5	100	340	3 0,1	
9	25,02	-	55,29	H	H	-CO ₂ C ₂ H ₅	16,68	D 3	93	150	3 0,1	
10	33,81	-	55,86	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	8,33	D 2	96	990	3 0,1	
11	24,51	-	48,45	H	H	-CO ₂ C ₄ H ₉	16,34	F 5	91	140	3 0,1	

TABLEAU 1

N°	-CH ₂ -CH-		-CH ₂ -CH-		Agent de ré-		Visco-	Teneur de la solution mesurée
	R ¹	CONHR ¹	COO-	R ²	R ³	X	ticula-	sibilité (cp)
	% en moles	% en moles		R ²	R ³	X	% en moles	
12	33,98	-		56,14	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	8,37	B 1,5 97
13	25,02	-		55,29	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	16,68	A 3 91
14	31,05	-		51,30	H	-CN	7,65	D 10 100
15	23,22	-		51,30	H	-CN	15,48	E 10 100
16	33,47	-		55,29	CH ₃	-CO ₂ -C ₂ H ₄ OH	7,90	F 3 98
17	25,54	-		56,43	CH ₃	-CO ₂ C ₂ H ₄ OH	17,02	C 1 94
18	16,77	-		55,57	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	25,16	F 2,5 100
19	8,16	-		54,72	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	33,12	B 4 94
20	-	-		45,60	H	-CO ₂ CH ₂ CH(CH ₂) ₃ CH ₃	34,40	F 20 87
21	27,60	-		45,60	H	-O-COCH ₃	6,80	E 20 100

TABLEAU 1

N°	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$		$-\text{CH}_2-\text{CH}-$		$\text{R}^2 \text{ R}^3$		Agent de réticulation % en moles	Rendement (%)	Viscosité (cp)	V. Bille	Teneur de la solution mesurée
	CONHR^1		COON		H	H					
	$\text{R}^1 = \text{H}$	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$			R^2	R^3	X				
	% en moles	% en moles	% en moles								
22	34,15	-	56,43	H	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$		8,41	B 1	100	6800
23	23,22	-	51,30	H	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$		15,48	F 10	100	9
24	34,15	-	56,43	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$		8,41	B 1	100	5400
25	25,02	-	55,29	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$		16,68	E 3	100	867
26	37,82	-	55,86	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		4,31	A 2	100	977
27	33,46	-	55,29	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		8,24	C 3	100	78
28	29,29	-	55,29	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		12,41	B 3	100	163
29	24,25	-	53,58	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		16,17	F 6	97	24
30	25,54	-	56,43	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CO} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	17,02	A 1	100	8293
31	60,20	-	26,14	H	H			11,5	B 1	100	601

Exemple 2

On répète l'exemple 1, sauf que l'on n'isole pas le copolymère après les 4 heures d'ébullition au reflux, mais on élimine de la dispersion 200 ml de tertio-butanol par 5 distillation sous vide à 60°C, tout en agitant.

On ajoute ensuite, tout en agitant, 20 g de paraformaldéhyde et on continue d'agiter pendant 2 heures à 50°C, puis on traite le copolymère pratiquement méthylolé à 100 % de la manière décrite à l'exemple 1.

10 Le rendement est de 97 g (90 % de la théorie).
Une préparation aqueuse à 0,2 % de ce copolymère a une viscosité de 300 cp à 25°C.

Exemple 3

15 On met en suspension 50 g du copolymère pulvérulent obtenu selon l'exemple 1 dans 120 ml de tertio-butanol, en agitant, puis on ajoute 9 g de paraformaldéhyde et on agite le mélange pendant 2 heures à 50°C.

20 On traite ensuite le polymère obtenu, pour lequel $p = 50\%$ en moles et $k = 50\%$ en moles et dont le degré de méthylolation est d'environ 85 %, de la manière décrite à l'exemple 1.

Le rendement est de 58 g (98 % de la théorie).
Viscosité de la préparation aqueuse à 0,2 %, à 25°C : 3000 cp.

25 En procédant comme dans les exemples 2 et 3 on peut préparer les copolymères importants dont la composition est donnée au tableau 2.

TABLEAU 2

N°	$\text{-CH}_2\text{-CH-CONHR}^1$		$\text{-CH}_2\text{-CH-COOX}$		$\text{R}^2\text{R}^3\text{-C-X-C-H}$		Agent de réticulation	Rendement (%)	Viscosité (cp)	V. Bille	Teneur de la solution mesurée	
	$\text{R}^1 = \text{H}$	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$	R^2	R^3	X	% en moles						
1	-	50,50	46,99	-	-	-	A 2,5	99	260	4	0,2	
2	10,37	37,73	48,88	-	-	-	B 3	98	250	4	0,2	
3	19,50	27,72	51,77	-	-	-	A 1	100	31000	6	0,2	
4	37,62	5,94	55,44	-	-	-	A 1	100	23000	6	0,2	
5	40,09	2,97	55,93	-	-	-	A 1	100	25000	6	0,2	
6	23,75	11,21	52,25	H	H	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	7,79	D 5	100	79	3	0,1
7	24,37	11,50	53,62	H	H	$-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	7,99	D 2,5	100	178	3	0,1
8	15,68	22,54	51,94	H	H	$-\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	7,84	D 2	96	537	3	0,1
9	15,84	22,77	52,47	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$	7,92	B 1	100	5300	5	0,2
10	15,52	22,31	51,41	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$	7,76	F 3	98	199	3	0,1
11	14,4	20,7	47,7	H	H	-CN	7,2	D 10	100	17	3	0,1
12	7,2	20,7	47,7	H	H	-CN	14,4	E 10	100	107	3	0,2

TABLEAU 2.

N°	$\text{-CH}_2\text{-CH-}$		$\text{-CH}_2\text{-CH-}$		R^2	R^3	Agent de réticulation	Rendement (%)	Visco-viscibilité (cp)	V. Bille	Teneur de la solution mesurée
	CONHR^1	$\text{R}^1 = \text{H}$	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$	COO-							
	% en moles	% en moles			R^2	R^3	X				
13	16,10	11,44		53,35	H	$\text{-CO}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	16,10	A 3	91	340	3 0,1
14	-	86,95		6,04	H		-	F 7	100	27	3 -0,2
15	-	78,3		11,70	H	-	-	E 10	100	16	3 0,1
16	-	40,85		54,15	H	-	-	F 7	100	64	3 0,2
17	-	7,50		89,99	H	-	-	C 2,5	100	240	3 0,1
18	-	-		98	H	-	-	C 2	100	580	3 0,2
19	-	32,77		54,15	H	$\text{-CO}_2\text{CH}_3$	8,07	D 5	100	70	3 0,1
20	-	23,99		53,01	H	$\text{-CO}_2\text{CH}_3$	15,99	E 7	100	66	3 0,1
21	-	33,63		55,57	H	$\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	8,28	D 2,5	100	340	3 0,1
22	-	25,02		55,29	H	$\text{-CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	16,68	D 3	93	150	3 0,1
23	-	33,81		49,98	H	$\text{-CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	8,33	D 2	96	990	3 0,1
24	-	24,51		54,15	H	$\text{-CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$	16,34	F 5	91	140	3 0,1

2416723

TABLEAU 2

TABLEAU 2

N°	$\text{R}^1 = \text{H}$	$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{OH}$	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ CONHR^1			$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ COO			Agent de réticulation % en moles	Rendement %	Viscosité (cp)	V. Bille	Teneur de la solution mesurée	
			R^2	R^3	% en moles	R^2	R^3	X						
34	-		27,60	45,60	H	H	H	$-\text{O}-\text{COCH}_3$	6,80	E 20	100	5	2	0,2
35	-		34,15	54,45	H	H	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$	8,41	B 1	100	6800	5	0,2
36	-		23,22	51,30	H	H	H	$-\text{C}_6\text{H}_5$	15,48	F 10	100	9	3	0,2
37	-		34,46	56,94	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$		8,49	A 0,1	100	5400	5	0,2
38	-		25,02	55,29	H	CH_3	$-\text{CO}_2\text{CH}_3$		16,68	E 3	100	867	4	0,2
39	-		37,82	55,86	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		4,26	A 2	100	977	4	0,2
40	-		33,46	55,29	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		8,24	C 3	100	78	4	0,2
41	-		29,29	55,29	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		12,41	B 3	100	163	4	0,2
42	-		24,25	53,58	H	H	$-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3$		16,16	F 6	97	24	3	0,2
43	-		25,54	56,43	H	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ -\text{N} \text{---} \text{CO} \end{array}$	$-\text{CH}_2$	17,02	A 1	100	8293	5	0,2

Les exemples suivants illustrent les possibilités d'emploi des polymères décrits pour la préparation de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques, par exemple, pour des préparations pour la peau telles que des émulsions liquides ou crèmeuses huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile, des fixatifs pour les cheveux, liquides, crèmeux ou sous forme de gels, des produits de maquillage, pâtes dentifrices, crèmes à coiffer, shampoings, teintures pour les cheveux, crèmes à raser, produits pour l'ondulation, produits anti-solaires et produits contre des insectes. On peut aussi utiliser les polymères selon l'invention pour la fabrication de préparations pharmaceutiques sous forme de comprimés, de pommades ou de gels ou encore, grâce à leur effet épaisissant dans des solvants, tels que cétones, alcools, hydrocarbures chlorés ou dans l'eau, pour la préparation de produits techniques à base de tels solvants. On citera, à titre d'exemples, des produits de nettoyage et entretien pour automobiles et pour moteurs et des détergents domestiques.

La proportion pondérale des épaisseurs décrites dans les diverses préparations dépend de la viscosité désirée et peut être de 0,05 à 3 %, de préférence de 0,5 à 2 %, du poids de la formule finale. L'incorporation de ces épaisseurs dans les solutions, suspensions ou émulsions à épaisser se fait de manière connue, par exemple par dissolution dans l'eau ou dans la phase contenant le solvant, à la température ambiante, éventuellement avec chauffage, puis addition des autres composants.

Emulsion liquide huile-dans-l'eau

0,2 % du polymère préparé selon l'exemple 1
 3,0 % d'alcool oléylque oxéthylé avec 5 moles d'oxyde
 30 d'éthylène
 6,0 % de myristate d'isopropyle
 0,1 % d'essence parfumante
 ad. 100 % d'eau + agent de conservation.

Emulsion liquide huile-dans-l'eau

0,3 % du polymère de l'exemple 1
 3,0 % de chlorure de distéaryltriméthylammonium
 6,0 % d'huile de paraffine
 6,0 % de palmitate d'isopropyle

0,5 % d'alcool cétylique
 0,2 % d'essence parfumante
 ad.100 % d'eau + agent de conservation.

Crème huile-dans-l'eau

5 0,5 % du polymère de l'exemple 1
 7,0 % d'ortho-phosphate d'éther trialkylique de téraglycol
 11,0 % d'huile de paraffine
 10,0 % de myristate d'isopropyle
 3,0 % de sorbitol
 10 ad.100 % d'eau + agent de conservation.

Crème eau-dans-l'huile

2,0 % du polymère de l'exemple 1
 5,0 % de sesquioléate de diglycérol
 15 6,0 % d'huile de paraffine
 0,2 % d'essence parfumante
 ad. 100% d'eau + agent de conservation.

Gel anti-solaire

20 1,0 % du polymère de l'exemple 1
 40 % d'alcool éthylique
 3,0 % d'absorbant des rayons UV
 ad.100 % d'eau

Gel après rasage

1,0 % du polymère de l'exemple 1
 40,0 % d'alcool éthylique
 0,3 % de menthol
 ad.100 % d'eau.

30

Gel rafraîchissant

0,5 % du polymère de l'exemple 1
 30,0% d'alcool éthylique
 5,0 % de myristate d'isopropyle
 35 0,1 % d'essence parfumante
 ad. 100 % d'eau.

Crème protectrice contre les insectes

0,7 % du polymère de l'exemple 1
 5,0 % de monostéarate de sorbitanne polyoxéthylé (20)
 10,0% d'acide stéarique
 5 5,0 % de palmitate d'isopropyle
 20,0 % d'agent protecteur contre les insectes.
 0,2 % d'essence parfumante
 ad 100 % d'eau + agent de conservation.

Emulsion liquide pour les mains

0,2 % du polymère de l'exemple 1
 5,0 % d'alcool cétylique
 5,0 % de propylène-glycol
 0,1 % d'essence parfumante
 15 0,3 % de myristate d'isopropyle
 ad 100 % d'eau .

Agent de nettoyage pour les mains

1,4 % du polymère de l'exemple 1
 20 12,0 % du sel sodique du méthyltauride des acides gras de coco,
 2,0 % du sel sodique du sulfate d'éther lauryl-diglycolique,
 2,0 % de polyéthylène-glycol (poids moléculaire 1000)
 1,0 % de tripolyphosphate de sodium
 35,0 % d'alcool polyvinyle
 25 0,05 % de formaline
 ad 100 % d'eau.

Fond de teint liquide

0,5 % du polymère de l'exemple 1
 30 3,0 % d'ortho-phosphate de l'éther trilaurylique de tétraglycol
 5,0 % d'alcool cétyl stéarylque
 1,0 % de monoéthanolamide de l'acide oléique à 5 moles
 d'oxyde d'éthylène
 7,0 % de stéarate d'isopropyle
 35 8,0 % d'huile de paraffine
 5,0 % de colorants pigmentaires
 5,0 % de sorbitol

0,1 % d'essence parfumante
 0,1 % d'agent de conservation
 ad. 100 % d'eau.

Shampooing à effet de lustre nacré

5 1,0 % du polymère de l'exemple 1
 12,0 % d'alcool gras de coco oxéthylé à 10 moles d'oxyde
 d'éthylène
 2,0 % de distéarate de triéthylène-glycol
 0,2 % d'essence parfumante
 10 ad 100 % d'eau + agent de conservation.

Pâte dentifrice

1,2 % du polymère de l'exemple 1
 45,0 % de phosphate dicalcique dihydraté
 15 0,5 % de lauroyl sarcosine sodique
 0,3 % d'essence de menthe
 20,0 % de sorbitol
 0,1 % de saccharine
 ad 100 % d'eau.

20

Gel fixateur pour les cheveux
 2,0 % du polymère de l'exemple 1
 2,0 % de polyvinyl pyrrolidone
 0,2 % d'essence parfumante
 25 40,0 % d'alcool éthylique
 ad 100 % d'eau.

Liquide de nettoyage transparent

0,5 % du polymère de l'exemple 1
 30 5,0 % de polyéthylène-glycol, poids moléculaire 400
 10,0 % d'alcool éthylique
 2,0 % du sel de triéthanolamine d'un sulfate d'éther
 acylamino-polyglycolique
 0,1 % d'essence parfumante
 35 0,1 % d'agent de conservation
 ad. 100 % d'eau.

Pommade au soufre

1,5 % du polymère de l'exemple 1
15 % de soufre colloïdal
ad 100 % d'eau.

5

Pommade à l'oxyde de zinc

1,2 % du polymère de l'exemple 1
10,0 % d'oxyde de zinc
ad 100 % d'eau.

10

Gel au salicylate de sodium

1,4 % du polymère de l'exemple 1
5,0 % de salicylate de sodium
ad 100 % d'eau.

15

Gel à l'acide borique

1,1 % du polymère de l'exemple 1
5,0 % d'acide borique
ad 100 % d'eau.

20

Suspension de graphite

1,3 % du polymère de l'exemple 1
20,0 % de graphite en poudre fine
ad 100 % d'eau.

25

Produit de nettoyage pour pneus d'automobiles

1,2 % du polymère de l'exemple 1
20,0 % d'alcool isopropylique
10,0 % de nonylphénol oxéthylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène
30 ad 100 % d'eau.

Encaustique pour meubles

0,5 % du polymère de l'exemple 1
5,0 % d'émulsion d'huile de silicône à 30 %
35 3,0 % d'émulsion de cire de carnauba à 20 %
ad 100 % d'eau.

Gel au glycérol

1,0 % du polymère de l'exemple 1
40,0 % de glycérol
ad 100 % d'eau.

5 Suspension bioxyde de titane

0,4 % du polymère de l'exemple 1
55,0 % de bioxyde de titane en poudre
ad 100 % d'eau.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour éléver la viscosité de produits cosmétiques, pharmaceutiques ou techniques, procédé caractérisé en ce que l'on utilise comme épaississants des polymères réticulés dont les chaînes polymères ont la composition suivante :

5 k - p % en moles de groupes $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CONHR}^1}{\text{CH}}}-$

10 p % en moles de groupes $-\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOM}}{\text{CH}}}-$

15 0 à 45 % en moles de groupes $-\overset{\text{H}}{\text{CR}^2}-\overset{\text{X}}{\text{CR}^3}-$ et

20 0,1 à 20 % en moles d'un agent réticulant, R¹ étant en moyenne statistique pour 0 à 100 % l'hydrogène et pour 100 à 0 %, dans les deux cas, par rapport à la proportion (k - p) moles %, des groupes $-\text{CH}_2\text{OH}$,

25 R² et R³ représentant chacun un atome d'hydrogène ou bien l'un d'eux un groupe méthyle et l'autre un atome d'hydrogène, et

30 X un groupe cyano ou alcoxycarbonyle avec au total de 1 à 8 atomes de carbone et dont le radical alcoxy peut être porteur du groupe $-\text{OH}$, un groupe alcanoxyloxy en C₂₋₆ ou alcanoyle amino en C₂₋₈, qui peuvent être cycliques s'ils ont au moins 4 atomes de carbone et dans ce cas forment un cycle de pyrrolidone ou de caprolactame, ou un groupe phényle, carboxyle ou trialcoxysilyle à radicaux alcoxy en C_{1-C₂}.

35 M est un cation de métal alcalin,

k un nombre de 99,9 à 50, et

p un nombre de 5 à k,

polymères que l'on peut préparer en copolymérisant par rapport 35 à la quantité molaire totale de tous les monomères,

k moles % d'acrylamide avec

0 à 45 moles % d'un composé de formule I :



5 et 0,1 à 20 moles % d'un agent réticulant, en présence d'un inducteur radicalaire et dans un alcanol miscible à l'eau, puis en mélangeant la dispersion de polymère formée, avec une forte action de cisaillement, avec p moles % d'un hydroxyde de métal alcalin MOH et en chauffant le mélange entre 30 et 150°C jusqu'à 10 saponification de p % moles de groupes amides en groupes -COOM, et en isolant le copolymère formé ou bien, après élimination de l'ammoniac, en le méthylolant dans un alkanol inférieur avec jusqu'à (k - p) moles % de paraformaldéhyde à des températures comprises entre 10°C et le point d'ébullition de l'alkanol 15 utilisé.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé comprenant à l'état polymérisé un monomère de formule

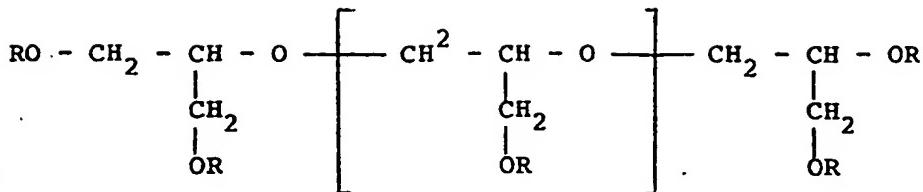
20

$$\begin{array}{c}
 \text{R}^2 & & \text{R}^3 \\
 | & & | \\
 \text{C} = & & \text{C} \\
 | & & | \\
 \text{H} & & \text{X}
 \end{array}$$

25 dans laquelle

R^2 est un atome d'hydrogène,
 R^3 un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle et
 X un groupe cyano ou alcoxycarbonyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone dans le radical
30 alcoxy et qui peut être substitué par un groupe -OH, ou encore X est un groupe acétoxy, N-pyrrolidonyle, phényle ou triéthoxysilyle.

3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, 35 caractérisé en ce que l'on utilise un polymère qui a été réticulé avec un composé de formule :



5 dans laquelle n est un nombre de 0 à 30, et
R représente l'hydrogène pour 70 à 5 % et pour
95 à 30 % des groupes $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ou
 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

10 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé comprenant à l'état polymérisé de 0 à 20 % en moles d'un composé de formule



15 5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé ne comprenant pas de monomère de formule $\text{R}^2\text{HC} = \text{CXR}^3$.

6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé contenant de 1 à 2 % en moles de l'agent réticulant.

20 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé dans lequel p est un nombre de 30 à 70.

25 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on utilise un polymère réticulé qui est méthylolé avec 0,8 ($k-p$) à ($k-p$) % en moles de paraformaldéhyde.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.